

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-096526

(43)Date of publication of application : 06.05.1987

(51)Int.CI.

C08G 77/04

(21)Application number : 60-236344

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 24.10.1985

(72)Inventor : SUGIYAMA HISASHI  
NATE KAZUO  
INOUE TAKASHI  
MIZUSHIMA AKIKO

## (54) ALKALI-SOLUBLE POLYORGANOSILSESQUIOXANE POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkali-soluble polymer excellent in oxygen resistance and extremely useful as a functional polymeric material such as photosensitive or radiation-sensitive material, by using a specified polyorganosilsesquioxane polymer as a component.

CONSTITUTION: An alkali-soluble polyorganosiloxane polymer which is a polyorganosilsesquioxane of formula I (wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each an organic group and n is a degree of polymerization) and at least 40% of R<sub>1</sub>'s and R<sub>2</sub>'s are organic groups having a phenolic hydroxyl group. n is usually 8W200. Examples of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> include 1W6C (the carbonations of a substituent are excluded) alkyls having phenol or cresol as a substituent, such as formulas II and III. Said polymer can be synthesized by first synthesizing a polyorganosilsesquioxane in which the hydroxyl groups are protected from the corresponding

trichlorosilane or trialkoxysilane and removing the protective groups.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(9) 日本国特許庁 (JP) (11) 特許出願公開  
 (12) 公開特許公報 (A) 昭62-96526

(5) Int.Cl.  
C 08 G 77/04

識別記号  
NUA

厅内整理番号  
A-6561-4J

(6) 公開 昭和62年(1987)5月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

(7) 発明の名称 アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン重合体

(8) 特願 昭60-236344

(9) 出願 昭60(1985)10月24日

(10) 発明者 杉山 寿 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(11) 発明者 名手 和男 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(12) 発明者 井上 隆史 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(13) 発明者 水島 明子 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(14) 出願人 株式会社日立製作所

(15) 代理人 弁理士 秋本 正実

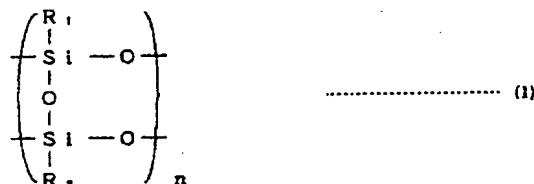
### 明細書

#### 発明の名称

アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン重合体

#### 特許請求の範囲

1. 下記一般式(I)で表わされるポリオルガノシリセスキオキサン重合体であって、



(但し、一般式(I)中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> は同一又は異なる有機基、n は重合度である)。

かつ R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> としてフェノール性水酸基を有する有機基を40%以上含有していることを特徴とするアルカリ可溶性ポリオルガノシリセスキオキサン重合体。

2. 上記一般式(I)の R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> が、p-ヒドロキシベンジル基および p-メトキシベンジル基で

あり、n は 8 ~ 200 であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ可溶性ポリオルガノシリセスキオキサン重合体。

#### 発明の詳細な説明

##### (発明の利用分野)

本発明は、光および放射線感応性材料等の機能性高分子材料として極めて有用な新規な重合体に関する。

更に詳しくは、一般式(I)で表わされるアルカリ可溶性ポリオルガノシリセスキオキサン重合体に関する。

##### (発明の背景)

半導体素子や集積回路等の電子部品の製作には、光および放射線を利用したエッチングによる微細加工技術が用いられ、現在そのレジスト材としては解像度に優れていることから、フェノール樹脂やポリビニルフェノールのようなアルカリ可溶性重合体を基本重合体として含むアルカリ現像型のレジスト材料が主流を占めている。例えば、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアミド類と

の組成物はポジ型フォトレジストであり、ポリビニルフェノールとビスアジド類との組成物はネガ型フォトレジストになる。また、ノボラック樹脂とポリオレフィンスルホンとの組成物は放射線感応性ポジ型レジストであることは、広く知られている。一方、半導体素子等の配線の微細化に伴ない、レジスト層をバターニングした後の下地のエッティングは、従来の湿式エッティングに代って、ドライエッティングが採用されつつある。

従って、レジスト材料に対しては、ドライエッティングに対する強い耐性が要求されることになる。従来のアルカリ現像型レジスト材料は下地が金属や金属酸化膜等（例えばアルミニウム、シリコン、シリコン酸化膜等）の場合に使用されるハロゲン系プラズマには強い耐性を示すが、下地が有機物（例えば二層レジスト法における下層平坦化膜やポリイミド等の層間絶縁膜等）の場合に用いられる酸素プラズマに対する耐性は充分ではなく、その特性向上が強く望まれていた。なお、アルカリ現像型レジストの文献としては、J. C. Strieter

著：コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディング (Kodak Microelectronics Seminar Proceeding) 116 (1976) 等が挙げられる。

#### 〔発明の目的〕

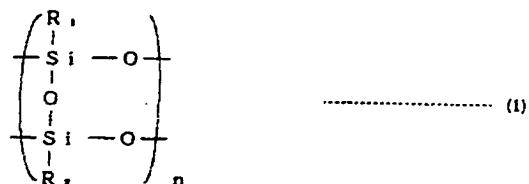
本発明の目的は上記した従来の酸素プラズマ耐性の低いアルカリ現像型レジストの基本重合体に変わる、酸素耐性の優れたアルカリ可溶性重合体を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

酸素プラズマ耐性の優れた重合体としては、有機ケイ素系重合体が良く知られている。これは、有機ケイ素系重合体が酸素プラズマにより効率よくケイ素酸化膜になり、このケイ素酸化膜が、酸素プラズマ耐性膜として働くためである。一方、アルカリ可溶性の重合体としては、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールのようなフェノール性水酸基を有する重合体が知られている。

そこで上記目的を達成するために主鎖がケイ素酸化物の構造に最も近いポリシリセスキオキサンで側鎖にフェノール性水酸基を有する重合体を種

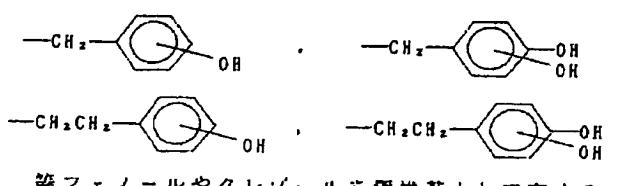
々合成した結果、下記一般式(I)で表わされるポリオルガノシリセスキオキサン重合体であつて、



(但し、一般式(I)中  $R_1$  ,  $R_2$  は同一又は異なる有機基、 $n$  は重合度である)。

かつ  $R_1$  ,  $R_2$  としてフェノール性水酸基を有する有機基を40%以上含有しているポリオルガノシリセスキオキサン重合体がよいことがわかった。

なお、 $n$  は8~200であり  $R_1$  ,  $R_2$  は具体的には、例えば



等フェノールやクレゾールを置換基として有する

炭素数1~6（置換基の炭素を除く）のアルキル基等が挙げられる。

一方、これ以外の側鎖は、上述したフェノール性水酸基を有する有機基の水酸基をアルコキシ基、トープチルジメチルシリコキシ基、あるいはメチレンシアセタール等の形で保護した基等が挙げられる。また、アルカリ可溶性にするためには、フェノール性水酸基を有する有機基が全体の側鎖の40%以上存在しなければ充分なアルカリ可溶性は得られない。

本発明の重合体は、初め水酸基を保護した形のポリオルガノシリセスキオキサンを対応するトリクロロシランあるいはトリアルコキシシランから合成し、次いで保護基をはずすことにより合成される。対応するトリクロロシランあるいはトリアルコキシシランは、種々の手法、例えばグリニヤール反応やハロゲン化物（塩化ベンジル誘導体など）と  $H_2SiCl_2$  を第三級アミンと銅塩を用いて縮合させる方法あるいはステレン誘導体に白金触媒を用いて  $H_2SiCl_2$  を付加する方法等を使うこ

とができる。

水酸基を保護した形のポリオルガノシルセスキオキサンの合成はジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイティ (J. Am. Chem. Soc.), 82, 6194 (1960), ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイティ (J. Am. Chem. Soc.), 87, 4317 (1965), 特公昭40-15989, 特開昭53-88099, 特開昭59-66422等の方法およびこれらを改良した方法を検討したが、いずれの方法においても重合度 ( $n$ ) は 8 ~ 200 の範囲であり、その合成法は限定されるものではない。また、保護基のはずし方も種々の方法がある。例えばアルコキシ基から水酸基へはトリメチルシリルヨードを用いる方法、トープチルジメチルシロキシ基からはテトラ- $\alpha$ -トープチルアンモニウムフルオライドを用いる方法、メチレンアセタールからは五塩化リンを用いる方法等があり、いずれも本重合体の合成に適用できた。したがって本発明の重合体を合成するにあたり、保護基をはずす方法も限定されるものではない。

ない。

#### 実施例 1

ポリ (p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン- $\text{CO}-p$ -メトキシベンジルシルセスキオキサン)

##### 1.1 p-メトキシベンジルトリクロロシランの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた 2 ℥ 三ッ口フラスコに、マグネシウム粉末 30g (1.2gatom), 四塩化ケイ素 170g (1.00mol) およびジエチルエーテル 500mL を入れる。フラスコを 10℃ 以下に冷却した後、滴下ロートより、塩化 p-メトキシベンジル 100g (0.639mol) とジエチルエーテル 200mL の混合物を 4 時間かけて滴下する。室温でさらに 1 時間熟成した後、過剰のマグネシウムおよび塩化マグネシウムを吸引濾過により除く。滤液を蒸留することにより目的物を 44.0g (0.172mol) 得た。收率 26.9% 溶点 117.5 ~ 119.5°C / 3.0mmHg NMR スペクトル (60MHz,  $\text{CCl}_4, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \delta 5.33$ ) δ 2.91 (2H, s),

本発明の重合体はアルカリ性の水に可溶である一方、汎用有機溶剤、例えばアルコール系、エーテル系、アミド系、ケトン系、エステル系、セロソルブ系等の有機溶剤にも容易に溶解し、これらの溶液を用いて成膜することができる。

したがって、従来のアルカリ現像レジストと同様に本重合体を基本重合体とし、種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解阻害剤を選べば、本重合体はそれらに対応した光あるいは放射線用のレジスト材料にすることができる。

一方、本発明の重合体の膜は酸素プラズマ中で全く膜べりせず、極めて高いドライエッティング耐性を示した。したがって、上記レジストは、下地の有機物を酸素プラズマによりドライエッティングする場合の酸素プラズマ耐性膜として、すなわち二層レジスト法の上層レジストとして使用することができる。

#### (発明の実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものでは

3.90 (3H, s), 6.91 (2H, d,  $J = 8\text{ Hz}$ ),  
7.20 (2H, d,  $J = 8\text{ Hz}$ ).

##### 1.2 ポリ (p-メトキシベンジルシルセスキオキサン) の合成

磁石棒、滴下ロートおよび還流管を備えた、100mL 三ッ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 11g (0.13mmol) と水 40mL を入れる。滴下ロートより、p-メトキシベンジルトリクロロシラン 10.23g (40.00mmol) とジエチルエーテル 10mL の混合物を 30 分で滴下し、さらに 30 分間熟成する。反応終了後、反応混合物をエーテル抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥する。ジエチルエーテルを減圧下留去して加水分解生成物 5.10g を得た。NMR スペクトル (60MHz,  $\text{CDCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \delta 5.33$ ) δ 2.03 (2H, br. s), 3.80 (3H, br. s), 6.80 (4H, br. s) IR スペクトル ( $\nu \text{cm}^{-1}$ ) 3400, 2950, 2850, 1610, 1510, 1460, 1300, 1250, 1180, 1090, 1035, 890, 835, 790, 760. 重量平均分子量 2,000.

上で得られた加水分解生成物 4.80g と水酸化カ

リウムの10wt%メタノール溶液49mgを25mLナスフラスコに入れ、200°Cで2時間加熱する。反応終了後、反応混合物をベンゼンに溶かし、メタノール中に滴下することにより固体を析出させる。通過後減圧下乾燥して4.00gのポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン)を得た。NMRスペクトル(60MHz, CDCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; δ5.33) δ1.91(2H, br.s), 3.78(3H, br.s), 6.73(4H, br.s) IRスペクトル(νcm<sup>-1</sup>) 2950, 2850, 1615, 1515, 1465, 1305, 1250, 1195, 1120, 1040, 840, 800, 770. 重量平均分子量3,300.

### 1.3 ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-CO-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン)の合成

還流管を備えた100mLナス型フラスコに、ポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン)3.73g(M<sub>w</sub>O<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub></sub>, 単位で21.6mmol)とクロロホルム20mLおよびトリメチルシリルヨード6.92g(34.6mmol)を入れ、70°Cにおいてマ

グネット棒で22時間攪拌する。室温において、メタノール20mLを入れ、さらに30分攪拌した後減圧下低沸点物を留去し、残渣をエチルエーテルとテトラヒドロフランの混合溶媒で抽出する。抽出溶液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗い、次いで、溶媒を減圧下留去する。得られた重合体を、アセトン/ヘキサンで再沈し、減圧下加热乾燥して目的物を2.71g得た。重量平均分子量4,000、水酸基含有量85%、NMRスペクトル(60MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ5.68) δ1.75(2H, br.s), 3.63(-OCH<sub>2</sub>, br.s), 6.58(4H, br.s), 8.88(-OH, br.s) IRスペクトル(νcm<sup>-1</sup>) 3350, 1620, 1515, 1450, 1240, 1185, 1120, 1040, 840, 805, 760.

水酸基含有量はトリメチルシリルヨードの量あるいは反応時間により制御することができる。例えば、1.6当量のトリメチルシリルヨードを用いて、反応時間4時間では39%、7時間で54%12時間で75%、48時間で95%、72時間でほぼ定量的に

メトキシ基を水酸基に変換できた。なお、水酸基含有量は、反応を重クロロホルム中で行ない、メトキシ基がトリメチルシリル基に変換される過程をNMRスペクトルにより追跡して決定した。

### 1.4 溶解性

本発明の重合体の溶解性に関して、代表的な汎用有機溶剤で調べた結果、水酸基含有量50%以上の本重合体は、メタノール、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルアセトアミド、2-メチルシクロヘキサン、酢酸イソアミル、エチルセロソルブ、ジメチルスルホキシドには溶解したが、トルエン、ヘキサン四塩化炭素には不溶であった。一方、水溶液では、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に溶解した。

### 1.5 酸素プラズマ耐性

本発明の重合体の8重量%2-メチルシクロヘキサン溶液を、シリコン基板上に、スピンドルテング法により塗布し、100°Cで30分間ベークすることにより、0.2μm厚の塗膜を形成した。統いて、酸素プラズマ(条件: O<sub>2</sub>压 0.5Torr,

R F 300W, バレル形アッシャー)に20分間さらしたが、本重合体は全く膜べりしなかった。

### (発明の効果)

本発明の重合体は、汎用有機溶剤に可溶であるので成膜することができ、また、アルカリ性水溶液にも溶解するので本重合体を基本重合体とした種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解阻害剤との組成物は、それらに対応した光あるいは放射線用のレジスト材料として使用できる。一方、本重合体は酸素プラズマ耐性に優れているので、これらレジストを二層レジスト法の上層レジストとして使用することができる。以上、述べたように、本発明の重合体は、光および放射線感応性材料等の機能性高分子材料として、極めて効用の大なるものである。

代理人 弁理士 秋本正実

手続補正書(自発)

昭和61年5月12日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第236344号

## 2. 発明の名称

アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン重合体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

氏名(名称) (510) 株式会社 日立製作所

## 4. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目6番14号 相馬西新橋ビル

氏名 (5926) 井理士 秋本正実

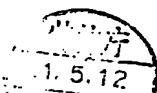
電話 東京 (591) 4414番



## 5. 補正の対象

明細書中「特許請求の範囲」「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容



キオキサン) およびボリ」を加入する。

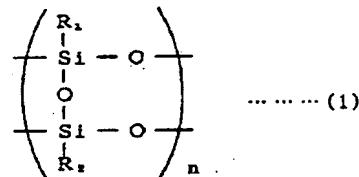
(10) 同上第14頁第11行および第12行「上層レジスト」を「上層レジスト等」に補正する。

- (1) 本願明細書第1頁第6行乃至第2頁第3行  
特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 同上第2頁第15行「レジスト材」を「レジ  
スト材料」に補正する。
- (3) 同上同頁第20行「ナフトキノンジアミド類」  
を「ナフトキノンジアジド類」に補正する。
- (4) 同上第4頁第7行「酸素耐性」を「酸素ブ  
ラズマ耐性」に補正する。
- (5) 同上第5頁第20行「クレゾール」を「カテ  
コール」に補正する。
- (6) 同上第6頁第15行および第16行「トリアル  
コキシシラン」を「トリアルコキシアンの  
合成」に補正する。
- (7) 同上第8頁第16行「上層レジスト」を「上  
層レジスト等」に補正する。
- (8) 同上第9頁第3行「ボリ」と「(p-」と  
の間に「(p-ヒドロキシベンジルシルセスキ  
オキサン) およびボリ」を加入する。
- (9) 同上第11頁第13行「1.3ボリ」と「(p-」  
との間に「(p-ヒドロキシベンジルシルセスキ  
オキサン) およびボリ」を加入する。

## [別 紙]

## 補正後の特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表わされるポリオルガノ  
シルセスキオキサン重合体であつて、



(但し、一般式(1)中  $R_1$ ,  $R_2$  は同一又は異なる有機基、 $n$  は重合度である)。

かつ  $R_1$ ,  $R_2$  としてフェノール性水酸基を有する有機基を40%以上含有していることを特徴とするアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン重合体。

2. 上記一般式(1)の  $R_1$ ,  $R_2$  が、p-ヒドロキシベンジル基およびp-メトキシベンジル基であり、 $n$  は8~200であることを特徴とする特

許請求の範囲第1項記載のアルカリ可溶性ポリオルガノシリセスキオキサン重合体。

3. 上記一般式(I)のR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>がp-ヒドロキシベンジル基であり、nは8~200であること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ可溶性ポリオルガノシリセスキオキサン重合体。